

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-286396

(43)Date of publication of application : 10.10.2003

---

(51)Int.Cl. C08L 67/00  
C08K 3/00  
C08K 5/00  
// C08L101/16  
(C08L 67/00  
C08L 51:04 )

---

(21)Application number : 2003-007917 (71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 16.01.2003 (72)Inventor : KUMAZAWA SADANORI  
OOME HIROKAZU  
KUMAKI JIRO

---

(30)Priority

Priority number : 2002014950 Priority date : 24.01.2002 Priority country : JP

---

(54) ALIPHATIC POLYESTER RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE MADE THEREFROM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aliphatic polyester resin composition excellent in impact resistance, and a molded article made therefrom.

SOLUTION: The resin composition contains (A) an aliphatic polyester and (B) a

multilayered polymer. It is desirable that the weight ratio of the aliphatic polyester (A) to the multilayered polymer (B) is 99/1 to 50/50, the multilayered polymer (B) has at least one rubber layer therein, and the outermost layer of the multilayered polymer (B) comprises a polymer containing units of an alkyl ester of an unsaturated carboxylic acid. The molded article is made from the resin composition.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.01.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

---

#### CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The aliphatic series polyester resin constituent characterized by containing aliphatic series polyester and (B) multilayer-structure polymer.

[Claim 2] (A) The aliphatic series polyester resin constituent according to claim 1 with which the weight ratio of aliphatic series polyester and (B) multilayer-structure polymer is characterized by being 99 / 1 - 50/50.

[Claim 3] (B) The aliphatic series polyester resin constituent according to claim 1 or 2 characterized by having at least one or more-layer rubber layer inside a

multilayer-structure polymer.

[Claim 4] (B) An aliphatic series polyester resin constituent given in any 1 term of claims 1-3 characterized by constituting the outermost layer of a multilayer-structure polymer with the polymer containing an unsaturated-carboxylic-acid alkyl ester system unit.

[Claim 5] (B) An aliphatic series polyester resin constituent given in any 1 term of claims 1-4 characterized by constituting the outermost layer of a multilayer-structure polymer with the polymer containing a methyl-acrylate (meta) unit.

[Claim 6] (B) An aliphatic series polyester resin constituent given in any 1 term of claims 1-5 characterized by being constituted with the polymer with which a multilayer-structure polymer contains at least one or more sorts of units chosen from a glycidyl group content vinyl system unit or a partial saturation dicarboxylic acid anhydride system unit.

[Claim 7] (A) An aliphatic series polyester resin constituent given in any 1 term of claims 1-6 to which aliphatic series polyester is characterized by being polylactic acid.

[Claim 8] An aliphatic series polyester resin constituent given in any 1 term of claims 1-7 characterized by containing one or more sorts of crystalline-nucleus agents furthermore chosen from an inorganic system crystalline-nucleus agent and an organic system crystalline-nucleus agent.

[Claim 9] An aliphatic series polyester resin constituent given in any 1 term of claims 1-8 characterized by furthermore containing bulking agents other than an inorganic system crystalline-nucleus agent according to claim 8.

[Claim 10] An aliphatic series polyester resin constituent given in any 1 term of claims 1-9 characterized by furthermore containing a plasticizer.

[Claim 11] Mold goods which come to fabricate the aliphatic series polyester resin constituent of a publication in any 1 term of claims 1-10.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the mold goods which consist of the aliphatic series polyester resin constituent which is excellent in shock resistance, an aliphatic series polyester resin constituent which is further excellent also in thermal resistance, and it.

[0002]

[Description of the Prior Art] Recently, from the standpoint of earth environmental preservation, the biodegradability polymer decomposed by operation of the microorganism which exists underwater under natural environment attracts attention among soil, and various biodegradability polymers are developed. As a biodegradability polymer in which melting shaping is [ among these ] possible, aliphatic series polyester, such as polyethylene succinate which consists of aliphatic series dicarboxylic acid components, such as for example, polyhydroxy butyrate, the poly caprolactone, a succinic acid, and an adipic acid, and glycol components, such as ethylene glycol and butanediol, and a polybutylene horse mackerel peat, polylactic acid, is known.

[0003] Also in aliphatic series polyester, cost of polylactic acid is comparatively cheap, and its melting point is also as high as about 170 degrees C, and it is expected as a biodegradability polymer in which melting shaping is possible. Moreover, by recently, since the lactic acid which is a monomer comes to be cheaply manufactured by the bacterial coupling using a microorganism and polylactic acid can be further produced by low cost, the use as a general-purpose polymer has also come to be considered only as a biodegradability polymer. However, on the other hand, it has a physical-properties-fault, like shock resistance and flexibility are low, and the amelioration is desired.

[0004] Although blending rubbery polymer, such as an olefine copolymer, is known and the approach (for example, the patent reference 1 and 2 reference) of adding a denaturation olefin compound is generally learned also in polylactic acid in order to improve the shock resistance of resin, these approaches of the shock-proof amelioration effectiveness are insufficient, and the further improvement is needed by them.

[0005] Moreover, glass transition temperature is 60 degrees C, and at the temperature beyond it, since rigidity falls rapidly, when using it as mold goods, polylactic resin has the property in which the heat deformation in an elevated temperature of 60 degrees C or more becomes large, and since heat deformation becomes large further and thermal resistance falls by blending rubbery polymer, it also has the problem of not being practical.

[0006]

[Patent reference 1] JP,9-316310,A [the patent reference 2] JP,2001-123055,A

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The place which this invention is attained as a result of considering solution of the trouble in the conventional technique

mentioned above as a technical problem, and is made into the purpose is to offer the mold goods which consist of the aliphatic series polyester resin constituent which is excellent in shock resistance, an aliphatic series polyester resin constituent which is further excellent also in thermal resistance, and it.

[0008]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention is an aliphatic series polyester resin constituent characterized by containing (1) (A) aliphatic series polyester and (B) multilayer-structure polymer.

(2) Aliphatic series polyester resin constituent given in the above (1) whose weight ratio of (A) aliphatic series polyester and (B) multilayer-structure polymer is characterized by being 99 / 1 - 50/50.

(3) Aliphatic series polyester resin constituent given in either of above-mentioned (1) - (2) characterized by having at least one or more-layer rubber layer inside (B) multilayer-structure polymer.

(4) Aliphatic series polyester resin constituent given in either of above-mentioned (1) - (3) characterized by constituting the outermost layer of (B) multilayer-structure polymer with the polymer containing an unsaturated-carboxylic-acid alkyl ester system unit.

(5) Aliphatic series polyester resin constituent given in either of above-mentioned (1) - (4) characterized by constituting the outermost layer of (B) multilayer-structure polymer with the polymer containing a methyl-acrylate (meta) unit.

(6) Aliphatic series polyester resin constituent given in either of (1) - (5) characterized by being constituted with the polymer with which (B) multilayer-structure polymer contains at least one or more sorts of units chosen from a glycidyl group content vinyl system unit or a partial saturation dicarboxylic acid anhydride system unit.

(7) Aliphatic series polyester resin constituent given in either of above-mentioned (1) - (6) to which (A) aliphatic series polyester is characterized by being polylactic acid.

(8) Aliphatic series polyester resin constituent given in either of above-mentioned (1) - (7) characterized by containing one or more sorts of crystalline-nucleus agents further chosen from an inorganic system crystalline-nucleus agent and an organic system crystalline-nucleus agent.

(9) Aliphatic series polyester resin constituent given in either of above-mentioned (1) - (8) characterized by containing bulking agents other than an inorganic system crystalline-nucleus agent given in (8) further.

(10) Aliphatic series polyester resin constituent given in either of above-mentioned

(1) - (9) characterized by containing a plasticizer further.

(11) The above (1) Mold goods which come to fabricate the aliphatic series polyester resin constituent of a publication to either of - (10). It provides.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Especially as (A) aliphatic series polyester of this invention, it is not limited and the polymer which makes aliphatic series hydroxycarboxylic acid a main constituent, the polymer which makes a main constituent an aliphatic series multiple-valued carboxylic acid and aliphatic series polyhydric alcohol are mentioned. As a polymer which makes aliphatic series hydroxycarboxylic acid a main constituent, polyglycolic acid, polylactic acid, Pori 3-hydroxybutyric acid, Pori 4-hydroxybutyrate, a Pori 4-hydroxy valeric acid, a Pori 3-hydroxy hexanoic acid, or the poly caprolactone is mentioned, and, specifically, a polyethylene horse mackerel peat, polyethylene succinate, a polybutylene horse mackerel peat, or polybutylene succinate is mentioned as a polymer which makes a main constituent an aliphatic series multiple-valued carboxylic acid and aliphatic series polyhydric alcohol. Independent thru/or two sorts or more can be used for these aliphatic series polyester. Also in these aliphatic series polyester, the polymer which makes hydroxycarboxylic acid a main constituent is desirable, and especially polylactic acid is used preferably.

[0010] Although it is the polymer which makes a main constituent L-lactic acid and/or D-lactic acid as polylactic acid, it is the range which does not spoil the purpose of this invention, and other copolymerization components other than a lactic acid may be included.

[0011] As other starting copolymerization component units, a multiple-valued carboxylic acid, polyhydric alcohol, hydroxycarboxylic acid, lactone, etc. are mentioned, for example. Specifically Oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, an azelaic acid, A sebacic acid, a dodecane dione acid, a fumaric acid, cyclohexane dicarboxylic acid, A terephthalic acid, isophthalic acid, a phthalic acid, 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, Multiple-valued carboxylic acids, such as 5-sodium sulfoisophtharate and 5-tetrabutylphosphoniumsulfoisophthalic acid Ethylene glycol, propylene glycol, butanediol, heptane diol, Hexandiol, octanediol, nonane diol, the Deccan diol, 1, 4-cyclohexane dimethanol, neopentyl glycol, a glycerol, Trimethylol propane, pentaerythritol, bisphenol A, The aromatic series polyhydric alcohol which carried out the addition reaction of the ethylene oxide to the bisphenol, A diethylene glycol, triethylene glycol, a polyethylene glycol, Polyhydric alcohol, such as a polypropylene glycol and a polytetramethylene glycol A glycolic acid,

3-hydroxybutyric acid, 4-hydroxybutyrate, a 4-hydroxy valeric acid, Hydroxycarboxylic acid, such as a 6-hydroxy caproic acid and a hydroxybenzoic acid Lactone, such as glycolide, epsilon-caprolactone glycolide, epsilon-caprolactone, beta propiolactone, delta-butyrolactone, beta- or gamma-butyrolactone, PIBARO lactone, and delta-valerolactone, can be used. Independent thru/or two sorts or more can be used for these copolymerization components.

[0012] the one where the optical purity of a lactic-acid component is higher in order to obtain high thermal resistance with polylactic acid -- desirable -- the inside of the total lactic-acid component, L bodies, or D object -- more than 80 mol % -- being contained -- desirable -- further -- more than 90 mol % -- being contained -- desirable -- more than 95 mol % -- especially the thing included is desirable.

[0013] (A) As the manufacture approach of aliphatic series polyester, a known polymerization method can be used and the direct polymerization method from a lactic acid, the ring-opening-polymerization method through a lactide, etc. can be adopted especially about polylactic acid.

[0014] (A) They are not limited especially and it is [ 10,000 or more / 40,000 or more ] preferably good [ molecular weight distribution ], if fabrication is substantially possible for the molecular weight and molecular weight distribution of aliphatic series polyester more preferably as weight average molecular weight that it is 80,000 or more especially preferably. Weight average molecular weight here is the weight average molecular weight of the polymethyl-methacrylate (PMMA) conversion measured with the gel permeation chromatography (GPC) using hexafluoro isopropanol as a solvent.

[0015] (A) Especially the melting point of aliphatic series polyester is not limited, it is desirable that it is 90 degrees C or more, and it is desirable that it is 150 more degrees C or more.

[0016] In this invention, (B) multilayer-structure polymer is a polymer with which the layer which consists of one or more-wrap layers (shell layer) in an innermost layer (core layer) and it, and adjoined each other consists of polymers of a different kind and which has the structure called the so-called core shell mold.

[0017] Especially the number of the layers which constitute (B) multilayer-structure polymer of this invention may be [ three or more layers or / or more ] four that not to be limited and what is necessary is just more than two-layer.

[0018] It is desirable that it is the multilayer-structure polymer which has at least one or more-layer rubber layer inside as a (B) multilayer-structure polymer of this invention.

[0019] In (B) multilayer-structure polymer of this invention, especially the class of

rubber layer is not limited and should just consist of polymer components which have rubber elasticity. For example, the rubber which consists of those to which the polymerization of an acrylic component, a silicone component, a styrene component, a nitril component, a conjugated diene component, an urethane component, or the ethylene propylene component was carried out is mentioned. It is rubber which consists of those to which the polymerization of the conjugated diene components, such as nitril components, such as styrene components, such as silicone components, such as acrylic components, such as an ethyl-acrylate unit and a butyl acrylate unit, a dimethylsiloxane unit, and a phenylmethyl siloxane unit, a styrene unit, and an alpha-methyl-styrene unit, an acrylonitrile unit, and a methacrylonitrile unit, or a butane diene unit, and an isoprene unit, was carried out as desirable rubber, for example. Moreover, the rubber which consists of what carried out copolymerization, combining these components two or more sorts is also desirable. For example, the rubber which consists of components which copolymerized silicone components, such as acrylic components, such as (1) ethyl-acrylate unit and a butyl acrylate unit, and a dimethylsiloxane unit, and a phenylmethyl siloxane unit, (2) Rubber which consists of components which copolymerized styrene components, such as acrylic components, such as an ethyl-acrylate unit and a butyl acrylate unit, and a styrene unit, and an alpha-methyl-styrene unit, (3) Rubber which consists of components which copolymerized conjugated diene components, such as acrylic components, such as an ethyl-acrylate unit and a butyl acrylate unit, and a butane diene unit, and an isoprene unit, (4) styrene components, such as silicone components, such as acrylic components, such as an ethyl-acrylate unit and a butyl acrylate unit, and a dimethylsiloxane unit, and a phenylmethyl siloxane unit, and a styrene unit, and an alpha-methyl-styrene unit The rubber which consists of copolymerized components is mentioned. Moreover, the rubber over which copolymerized cross-linking components other than these components, such as a divinylbenzene unit, an allyl compound acrylate unit, or a butylene-glycol diacrylate unit, and they were made to construct a bridge is also desirable.

[0020] In (B) multilayer-structure polymer of this invention, although the class of layers other than a rubber layer is not limited especially if it consists of polymer components which have thermoplasticity, its polymer component with a glass transition temperature higher than a rubber layer is desirable. As a polymer which has thermoplasticity, an unsaturated-carboxylic-acid alkyl ester system unit, A glycidyl group content vinyl system unit, a partial saturation dicarboxylic acid anhydride system unit, An aliphatic series vinyl system unit, an aromatic series vinyl system unit,



a vinylcyanide system unit, The polymer containing at least one or more sorts of units chosen from a maleimide system unit, a partial saturation dicarboxylic acid system unit, or other vinyl system units is mentioned. The polymer which contains at least one or more sorts of units chosen from an unsaturated-carboxylic-acid alkyl ester system unit, a partial saturation glycidyl group content unit, or a partial saturation dicarboxylic acid-anhydride system unit especially is desirable. The polymer containing at least one or more sorts of units furthermore chosen from a partial saturation glycidyl group content unit or a partial saturation dicarboxylic acid anhydride system unit is more desirable.

[0021] Especially as an unsaturated-carboxylic-acid alkyl ester system unit, although not limited, acrylic-acid (meta) alkyl ester is used preferably. Specifically A methyl acrylate (meta), an ethyl acrylate (meta), Acrylic-acid n-propyl, acrylic-acid (meta) n-butyl, (Meta) Acrylic-acid t-butyl, acrylic-acid (meta) n-hexyl, (Meta) 2-ethylhexyl acrylate, acrylic-acid (meta) cyclohexyl, (Meta) Acrylic-acid stearyl, acrylic-acid (meta) octadecyl, (Meta) Acrylic-acid phenyl, acrylic-acid (meta) benzyl, acrylic-acid (meta) chloro methyl, (Meta) Acrylic-acid 2-chloro ethyl, acrylic-acid (meta) 2-hydroxyethyl, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxypropyl, acrylic acids (meta) 2, 3, 4, and 5, 6-pentahydroxy hexyl, (Meta) Acrylic acids 2, 3, and 4, 5-tetra-hydroxy pentyl, acrylic-acid aminoethyl, (Meta) Acrylic-acid propyl aminoethyl, dimethylaminoethyl methacrylate, Methacrylic-acid ethylaminopropyl, methacrylic-acid phenyl aminoethyl, or methacrylic-acid cyclohexylamino ethyl is mentioned, and a methyl acrylate (meta) is preferably used from a viewpoint that the effectiveness of improving shock resistance is large. These units can use independent thru/or two sorts or more.

[0022] Especially as a glycidyl group content vinyl system unit, it is not limited, metaglycidyl acrylate (meta), itaconic-acid glycidyl, itaconic-acid diglycidyl, allyl glycidyl ether, styrene-4-glycidyl ether, or 4-glycidyl styrene is mentioned, and metaglycidyl acrylate (meta) is preferably used from a viewpoint that the effectiveness of improving shock resistance is large. These units can use independent thru/or two sorts or more.

[0023] As a partial saturation dicarboxylic acid anhydride system unit, a maleic anhydride, itaconic acid anhydride, anhydrous glutaconic acid, an anhydrous citraconic acid, or anhydrous aconitic acid is mentioned, and a maleic anhydride is preferably used from a viewpoint that the effectiveness of improving shock resistance is large. These units can use independent thru/or two sorts or more.

[0024] As an aliphatic series vinyl system unit, moreover, as an aromatic series vinyl system unit, ethylene, a propylene, or a butadiene Styrene, alpha methyl styrene,

1-vinyl naphthalene, 4-methyl styrene, 4-propyl styrene, 4-cyclohexyl styrene, 4-dodecyl styrene, As a vinylcyanide system unit, 2-ethyl-4-benzyl styrene, 4-(phenyl butyl) styrene, or halogenation styrene As a maleimide system unit, acrylonitrile, a methacrylonitrile, or ethacrylonitrile Maleimide, N-methyl maleimide, N-ethyl maleimide, N-propylmaleimide, N-isopropylmaleimide, N-cyclohexyl maleimide, N-phenyl maleimide, N-(p-BUROMO phenyl) maleimide, or N-(chlorophenyl) maleimide as a partial saturation dicarboxylic acid system unit As other vinyl system units, a maleic acid, maleic-acid monoethyl ester, an itaconic acid, a phthalic acid, etc. Acrylamide, methacrylamide, N-methylacrylamide, butoxy methylacrylamide, N-propyl methacrylamide, N-vinyl diethylamine, N-acetyl vinyl amine, Allylamine, meta-allylamine, N-methyl allylamine, p-amino styrene, 2-isopropenyl-oxazoline, 2-vinyl-oxazoline, 2-acryl-oxazoline, or 2-styryl-oxazoline can be mentioned, and these units can use independent thru/or two sorts or more.

[0025] In (B) multilayer-structure polymer of this invention the class of outermost layer Not the thing limited especially but an unsaturated-carboxylic-acid alkyl ester system unit, A glycidyl group content vinyl system unit, an aliphatic series vinyl system unit, an aromatic series vinyl system unit, A vinylcyanide system unit, a maleimide system unit, a partial saturation dicarboxylic acid system unit, The polymer containing a partial saturation dicarboxylic acid anhydride system unit, other vinyl system units, etc. is mentioned. Especially the polymer containing an unsaturated-carboxylic-acid alkyl ester system unit, a partial saturation glycidyl group content unit, and/or a partial saturation dicarboxylic acid anhydride system unit is desirable, and the polymer which contains an unsaturated-carboxylic-acid alkyl ester system unit further is more desirable. Especially as an unsaturated-carboxylic-acid alkyl ester system unit, although not limited, acrylic-acid (meta) alkyl ester is desirable, and a methyl acrylate (meta) is used further more preferably.

[0026] as the desirable example of (B) multilayer-structure polymer of this invention -- a core layer -- dimethylsiloxane / butyl acrylate polymer -- the outermost layer -- a methyl-methacrylate polymer and a core layer -- with butane diene / styrene polymer, a methyl-methacrylate polymer and a core layer are mentioned for the outermost layer, and the outermost layer is mentioned for a methyl-methacrylate polymer etc. with a butyl acrylate polymer. Furthermore, that it is a polymer containing a glycidyl methacrylate unit has the more desirable layer of both a rubber layer, or the outermost both [ any one or ].

[0027] Although especially the particle diameter of (B) multilayer-structure polymer of this invention is not limited, it is desirable that they are 0.01 micrometers or more

and 1000 micrometers or less, it is more desirable that they are 0.02 micrometers or more and 100 micrometers or less, and it is still more desirable that they are 0.05 micrometers or more and especially 10 micrometers or less.

[0028] In (B) multilayer-structure polymer of this invention, although especially the weight ratio of a core and shell is not limited, it is desirable that core layers are below 90 weight sections more than 50 weight sections to the whole multilayer-structure polymer, and it is more more desirable still that they are below 80 weight sections more than 60 weight sections.

[0029] As what fulfills the conditions mentioned above as a (B) multilayer-structure polymer of this invention, a commercial item may be used and it can also produce by the well-known approach.

[0030] a commercial item -- \*\*\*\*\* -- for example -- Mitsubishi Rayon -- make -- " -- meta--- BUREN -- " -- Kaneka -- make -- " -- money -- the ace -- " -- Kureha Chemical Industry -- make -- " -- Palaloid -- " -- loam -- and -- HASU -- make -- " -- acryloid -- " -- Takeda Chemical Industries -- make -- " -- Staphyloid -- " -- or -- Kuraray -- make -- " -- a parapet -- SA -- " -- etc. -- mentioning -- having -- these -- being independent -- it is, and it can carry out and two or more sorts can be used.

[0031] In this invention, although especially the weight ratio of (A) aliphatic series polyester and (B) multilayer-structure polymer is not limited, it is desirable that it is 99 / 1 - 50/50, it is more desirable that it is 99 / 1 - 60/40, and it is still more desirable that it is especially 99 / 1 - 70/30.

[0032] In this invention, the effectiveness that (B) multilayer-structure polymer distributes finely in (A) aliphatic series polyester, and a distributed condition raises shock resistance as a good thing is large.

[0033] In this invention, it is desirable to contain a crystalline-nucleus agent further from a viewpoint that thermal resistance improves.

[0034] As a crystalline-nucleus agent used by this invention, what is generally used as a crystalline-nucleus agent of a polymer can be used that there is especially no limit, and both an inorganic system crystalline-nucleus agent and an organic system crystalline-nucleus agent can be used.

[0035] The talc from a viewpoint that the effectiveness of talc, a kaolinite, a montmorillonite, a mica, synthetic mica, clay, a zeolite, a silica, graphite, carbon black, a zinc oxide, magnesium oxide, a calcium oxide, titanium oxide, calcium sulfide, boron nitride, a magnesium carbonate, a calcium carbonate, a barium sulfate, an aluminum oxide, oxidization neodum, the metal salt of phenyl phosphonate, etc. being mentioned,

and raising thermal resistance as an example of an inorganic system crystalline-nucleus agent is large, a kaolinite, a montmorillonite, and synthetic mica are desirable. These can use independent thru/or two sorts or more. In order to raise the dispersibility in the inside of a constituent, as for these inorganic system crystalline-nucleus agents, being embellished with the organic substance is desirable. [0036] The content of an inorganic system crystalline-nucleus agent has the desirable 0.01 – 100 weight section to the (A) aliphatic series polyester resin 100 weight section, its 0.05 – 50 weight section is more desirable, and its 0.1 – 30 weight section is still more desirable.

[0037] As an example of an organic system crystalline-nucleus agent, moreover, sodium benzoate, a benzoic-acid potassium, A benzoic-acid lithium, benzoic-acid calcium, magnesium benzoate, benzoic-acid barium, A terephthalic-acid lithium, terephthalic-acid sodium, a terephthalic-acid potassium, A calcium oxalate, lauric-acid sodium, a lauric-acid potassium, Myristic-acid sodium, a myristic-acid potassium, myristic-acid calcium, Octacosanoic acid sodium, octacosanoic acid calcium, a sodium stearate, A stearin acid potassium, lithium stearate, calcium stearate, Magnesium stearate, barium stearate, montanoic acid sodium, Montanoic acid calcium, toluic-acid sodium, sodium salicylate, A salicylic-acid potassium, salicylic-acid zinc, ARUMINIUMUJIBENZOETO, KARIUMUJIBENZOETO, RICHIMUMUJIBENZOETO, sodium beta-naphthalate, Organic carboxylic-acid metal salts, such as sodium cyclohexane carboxylate, Organic sulfonates, such as p-toluenesulfonic-acid sodium and sulfoisophtharate sodium, Octadecanamide, an ethylene screw lauric-acid amide, a PAL thymine acid amide, Carboxylic amide, such as hydroxy octadecanamide, an erucic-acid amide, and trimesic acid tris (t-butyl amide), Low density polyethylene, high density polyethylene, polypropylene, the poly isopropanal pyrene, Polybutene, a Polly 4-methyl pentene, the Polly 3-methylbutene -1, polyvinyl cycloalkane, Polymers, such as a polyvinyl trialkyl silane and high-melting polylactic acid, an ethylene-acrylic acid, or the sodium salt of a methacrylic-acid copolymer, Sodium salt or potassium salt (the so-called ionomer) of a polymer which has carboxyl groups, such as sodium salt of a styrene-maleic-anhydride copolymer, Phosphorus-compounds metal salt [, such as a benzylidene sorbitol and its derivative, sodium -2, and 2'-methylenebis (4, 6-G t-buthylphenyl) phosphate, ] and 2, and 2-methyl bis(4, 6-G t-buthylphenyl) sodium etc. is mentioned. From a viewpoint that the effectiveness of raising thermal resistance is large, an organic carboxylic-acid metal salt and carboxylic amide are desirable. These do not have independent and can be used two or more sorts.

[0038] The content of an organic system crystalline-nucleus agent has desirable 0.01 – 30 weight section to the (A) aliphatic series polyester resin 100 weight section, its 0.05 – 10 weight section is more desirable, and its 0.1 – 5 weight section is still more desirable.

[0039] In this invention, it is desirable to contain bulking agents other than an inorganic system crystalline-nucleus agent further from a viewpoint that thermal resistance improves.

[0040] As bulking agents other than the inorganic system crystalline-nucleus agent used by this invention, the thing of the shape of fibrous [ which is usually used for strengthening of thermoplastics ], tabular, a grain, and powder can be used.

Specifically A glass fiber, an asbestos fiber, a carbon fiber, a graphite fiber, A metal fiber, a potassium titanate whisker, a boric-acid aluminum whisker, A magnesium system whisker, a silicon system whisker, straw SUTONAITO, sepiolite, Asbestos, slag fiber, zonolite, ERESUTADAITO, gypsum-fibrosus fiber, A silica fiber, a silica alumina fiber, a zirconia fiber, boron nitride fiber, Inorganic fiber-like bulking agents, such as nitriding silicon fiber and boron fiber, polyester fiber, Nylon fiber, an acrylic fiber, regenerated-cellulose fiber, an acetate fiber, A kenaf, a ramie, cotton, a jute, hemp, sisal, flax, linen, silk, Organic fibrous bulking agents, such as Manila hemp; \*\* and \*\*\*\*\*, wood pulp, wastepaper, used paper, and wool yarn, A glass flake, graphite, a metallic foil, a ceramic bead, a sericite, Tabular [ , such as a bentonite, a dolomite, fines silicic acid, feldspar powder, potassium titanate, milt balun, aluminum silicate, oxidization silicon, gypsum fibrosus, a novaculite, a dawsonite, and clay, ] and a granular bulking agent are mentioned. In these bulking agents, an inorganic fiber-like bulking agent is desirable and especially a glass fiber and straw SUTONAITO are desirable. Moreover, use of an organic fibrous bulking agent is also desirable, and the natural fiber from a viewpoint of employing biodegradability efficiently and regenerated fiber of aliphatic series polyester resin are still more desirable. Moreover, as for the aspect ratio (mean fiber length/diameter of average fiber) of the fibrous bulking agent with which combination is presented, it is desirable that it is five or more, it is still more desirable that it is ten or more, and it is still more desirable that it is 20 or more.

[0041] It may cover or focusing process with thermoplastics, such as ethylene / vinyl acetate copolymer, and thermosetting resin, such as an epoxy resin, and the above-mentioned bulking agent may be processed by coupling agents, such as an amino silane and an epoxy silane, etc.

[0042] The content of a bulking agent has the desirable 0.1 – 200 weight section to the (A) aliphatic series polyester resin 100 weight section, and its 0.5 – 100 weight

section is still more desirable.

[0043] In this invention, it is desirable to contain a plasticizer further from a viewpoint that thermal resistance improves.

[0044] As a plasticizer used by this invention, what is generally used as a plasticizer of a polymer can be used that there is especially no limit, for example, a polyester plasticizer, a glycerol system plasticizer, a multiple-valued carboxylate system plasticizer, a polyalkylene glycol system plasticizer, an epoxy system plasticizer, etc. can be mentioned.

[0045] The polyester which consists of hydroxycarboxylic acid which consists of acid components, such as an adipic acid, sebacic acid, a terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, and diphenyl dicarboxylic acid, and diol components, such as propylene glycol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, ethylene glycol, and a diethylene glycol, such as polyester and the poly caprolactone, as an example of a polyester plasticizer can be mentioned. The end blockade may be carried out in a monofunctional carboxylic acid or monofunctional alcohol, and the end blockade of these polyester may be carried out with the epoxy compound etc.

[0046] As an example of a glycerol system plasticizer, glycerol MONOASETO mono-laurate, glycerol JIASETO mono-laurate, glycerol mono-aceto monostearate, glycerol JIASETO mono-olate, and glycerol mono-aceto MONOMONTANETO etc. can be mentioned.

[0047] As an example of a multiple-valued carboxylic-acid system plasticizer, a dimethyl phthalate, a diethyl phthalate, Dibutyl phthalate, a dioctyl phthalate, diheptyl phthalate, phthalic-acid dibenzyl, Phthalic ester, such as phthalic acid benzyl butyl ester, trimellitic acid tributyl, Trimellitic acid ester, such as trimellitic acid trioctyl and trimellitic acid trihexyl, Sebacic-acid ester, such as diisodecyl adipate and adipic-acid n-octyl-n-DESHIRU adipate, Citrate, such as acetyl citric-acid triethyl and acetyl tributyl citrate, Sebacic-acid ester, such as azelate, such as di(2-ethylhexyl) azelate, a dibutyl sebacate, and di-2-ethylhexyl sebacate, etc. can be mentioned.

[0048] As an example of a polyalkylene glycol system plasticizer A polyethylene glycol, a polypropylene glycol, the Pori (ethyleneoxide propylene oxide) block, and/or a random copolymer, A polytetramethylene glycol, the ethylene oxide addition polymer of bisphenols, A polyalkylene glycol or its end epoxy denaturation compounds, such as a propylene oxide addition polymer of bisphenols, and a tetrahydrofuran addition polymer of bisphenols, End blockade compounds, such as an end ester denaturation compound and an end ether denaturation compound, etc. can be mentioned.

[0049] Although an epoxy system plasticizer points out the epoxy triglyceride which

generally consists of epoxy stearin acid alkyl and soybean oil, the so-called epoxy resin which mainly uses bisphenol A and epichlorohydrin as a raw material can also be used.

[0050] As an example of other plasticizers, oxy acid ester, such as aliphatic series carboxylate, such as fatty-acid amides, such as a benzoate of aliphatic series polyols, such as neopentylglycol glycol dibenzoate, diethylene glycol dibenzoate, and triethylene glycol di-2-ethyl butyrate, and octadecanamide, and butyl oleate, methyl acetyl ricinolate, and acetyl ricinoleic-acid butyl, pentaerythritol, various sorbitols, polyacrylic ester, silicone oil, and paraffin can be mentioned.

[0051] As a plasticizer used by this invention, although illustrated above, at least one sort especially chosen from the polyester plasticizer and the polyalkylene glycol system plasticizer is desirable especially. The plasticizer used for this invention does not have independent, and can be used two or more sorts.

[0052] Moreover, the content of a plasticizer has the desirable range of 0.01 - 30 weight section to the (A) aliphatic series polyester resin, 100 weight section, its range of 0.1 - 20 weight section is more desirable, and its range of 0.5 - 10 weight section is still more desirable.

[0053] In this invention, although a crystalline-nucleus agent and a plasticizer may be used independently respectively, it is desirable to use together and use both.

[0054] In this invention, a coloring agent, an antistatic agent, etc. which contain a stabilizer, lubricant (an antioxidant, ultraviolet ray absorbent, etc.), a \*\* form agent, a flame retarder, a color, or a pigment in the range which does not spoil the purpose of this invention can be added.

[0055] the range which does not spoil the purpose of this invention in this invention -- other thermoplastics (for example, polyethylene --) Polypropylene, acrylic resin, a polyamide, polyphenylene sulfide resin, Polyether ether ketone resin, polyester, polysulfone, polyphenylene oxide, thermosetting resin (for example, phenol resin --), such as polyacetal, polyimide, and polyether imide elasticity thermoplastics (for example, ethylene / glycidyl methacrylate copolymer --), such as melamine resin, polyester resin, silicone resin, and an epoxy resin a polyester elastomer, a polyamide elastomer, ethylene / propylene terpolymer, ethylene / butene-1 copolymer, etc. -- etc. -- at least one or more sorts can be contained further. In the viewpoint of controlling the fall on the strength by containing (B) multilayer-structure polymer especially, a polyamide and polyester are desirable, aromatic polyester is still more desirable, and especially polybutylene terephthalate is desirable.

[0056] After especially the manufacture approach of the aliphatic series polyester

resin constituent of this invention is not limited and blends [ for example, ] other additives beforehand (A) aliphatic series polyester, (B) multilayer-structure polymer, a crystalline-germ agent, a bulking agent, a plasticizer, and if needed, it is one shaft or a twin screw extruder more than the melting point, and after mixing in the approach of carrying out melting kneading, or a solution to homogeneity, the approach except a solvent etc. is used preferably.

[0057] In this invention, the obtained constituent can usually be fabricated by the approach of arbitration, such as well-known injection molding and extrusion molding, and can be widely used as mold goods of all configurations. Mold goods are complex with a film, a sheet, fiber and cloth, a nonwoven fabric, an injection-molded product, an extrusion-molding article, vacuum pressure sky mold goods, a blow molding article, or other ingredients etc., and it is useful as an application of the materials for automobiles, electrical machinery and the materials for electronic equipment, the materials for agriculture, the materials for horticulture, the materials for fishings, engineering works and structural materials, stationery, medical supplies, or others.

[0058]

[Example] An example explains this invention below.

[0059] The measuring method of each property is as follows.

(1) Tractive-characteristics tensile strength and \*\*\*\* ductility are ASTM. According to D638, the tensile strength and the \*\*\*\* ductility of 3mm thickness test piece were measured.

(2) Impact property impact strength is ASTM. According to D256, the Izod impactive strength of a test piece with 3mm thickness notch was measured.

(3) Thermal resistance ASTM According to D648, the heat deflection temperature (load 0.45MPa) of a 12.7mmx6.4mmx127mm test piece was measured.

[0060] The following ingredient was used for the example and the example of a comparison by the combination shown in a table.

(A) aliphatic series -- polyester -- A - one -- : -- weight average molecular weight -- 200,000 -- D - a lactic acid -- a unit -- one -- % -- the melting point -- 175 -- degree C -- Polly -- L-lactic acid -- (-- B --) -- multilayer structure -- a polymer -- B - one -- : -- Mitsubishi Rayon -- make -- " -- meta--- BUREN -- S -- 2001 -- " (core; silicone / acrylic polymer, shell; methyl-methacrylate polymer) --

B-2: Mitsubishi Rayon" meta-BUREN KS0205" (core; silicone / acrylic polymer, a shell; methyl methacrylate / glycidyl methacrylate polymer)

B-3: Kaneka" money ace M511" (core; butane diene / styrene polymer, shell; methyl-methacrylate polymer)



B-4: Kureha Chemical Industry" Palaloid EXL2311" (core; an acrylic polymer, shell; methyl-methacrylate polymer)

B-5: Kureha Chemical Industry" Palaloid EXL2315" (core; an acrylic polymer, shell; methyl-methacrylate polymer)

(C) Denaturation olefin compound C-1 : Nippon Oil & Fats "MODIPAA4200" (ethylene / glycidyl methacrylate-graft-methyl-methacrylate copolymer)

C-2: the Sumitomo Chemical make -- "bond first 7M" (ethylene / glycidyl methacrylate / methyl-acrylate copolymer)

C-3: Mitsui and DEYUPON poly chemical" Eve FREX EEAA709" (ethylene / ethyl-acrylate copolymer)

C-4: Mitsui and DEYUPON poly chemical "MH5020" (ethylene / butene-1 / maleic-anhydride copolymer)

Crystalline-nucleus agent D-1: "LMS300made from Fuji talc industry" (talc; inorganic system crystalline-nucleus agent)

D-2: "transformer link 555made from en gel hardware" (kaolinite; inorganic system crystalline-nucleus agent)

D-3: Nippon Kasei Chemical" -- a pickpocket -- pax L" (ethylene screw lauric-acid amide; organic system crystalline-nucleus agent)

Bulking agent E-1: Nitto Boseki "CS3J948" (glass-fiber)

E-2: "wick roll made from Partek" (straw SUTONAITO)

Plasticizer F-1: "Pluronic F68made from the Asahi electrification" (a polyethylene glycol / polypropylene-glycol copolymer)

After carrying out the dryblend of (A) aliphatic series polyester acid and (B) multilayer-structure polymer, or the (C) denaturation polyolefine compound with the loadings shown in one to examples 1-6 and example of comparison 6 table 1, melting mixing pelletizing was performed using 30mmphi twin screw extruder set as 250 degrees C.

[0061] The test piece was fabricated with the die temperature of 40 degrees C using the screw inline-type injection molding machine which set the obtained pellet as 250 degrees C.

[0062] The measurement result of the tractive characteristics of each sample and an impact property is shown in Table 1.

[0063]

[Table 1]

[0064] As shown in examples 1-6, rather than the polylactic acid simple substance (example 1 of a comparison), impact strength of the aliphatic series polyester resin

constituent of this invention improved sharply, and its shock resistance improved.

[0065] On the other hand, the effectiveness is not enough, although impact strength improves rather than a polylactic acid simple substance (example 1 of a comparison) when a denaturation olefin compound is used as shown in the examples 2-6 of a comparison.

After carrying out the dryblend of (A) aliphatic series polyester, (B) multilayer-structure polymer, (C) denaturation polyolefine compound, a crystalline-germ agent, a bulking agent, and the plasticizer with the loadings shown in seven to examples 7-11 and example of comparison 9 table 2, melting mixing pelletizing was performed using 30mmphi twin screw extruder set as 250 degrees C.

[0066] The test piece was fabricated with the die temperature of 80 degrees C using the screw inline-type injection molding machine which set the obtained pellet as 250 degrees C.

[0067] The impact property and the heat-resistant measurement result of each sample are shown in Table 2.

[0068]

[Table 2]

[0069] As shown in examples 7-11, impact strength and thermal resistance of the aliphatic series polyester resin constituent of this invention improved sharply rather than the polylactic acid simple substance (example 7 of a comparison).

[0070] On the other hand, the effectiveness is not enough, although impact strength and thermal resistance improve rather than a polylactic acid simple substance (example 7 of a comparison), without using (B) multilayer-structure polymer when only a crystalline-nucleus agent and a plasticizer are used as shown in the example 8 of a comparison. Moreover, the effectiveness is not enough, although impact strength and thermal resistance improve rather than a polylactic acid simple substance (example 7 of a comparison) when (C) denaturation olefin compound is used as shown in the example 9 of a comparison.

[0071]

[Effect of the Invention] According to this invention, the mold goods which consist of the aliphatic series polyester resin constituent and it which are excellent in shock resistance and further excellent also in thermal resistance can be offered by containing (A) aliphatic series polyester and (B) multilayer-structure polymer.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-286396

(P2003-286396A)

(43) 公開日 平成15年10月10日 (2003. 10. 10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 67/00	Z B P	C 0 8 L 67/00	Z B P 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 J 2 0 0
5/00		5/00	
// C 0 8 L 101/16		C 0 8 L 101/16	
(C 0 8 L 67/00		67/00	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-7917 (P2003-7917)

(22) 出願日 平成15年1月16日 (2003. 1. 16)

(31) 優先権主張番号 特願2002-14950 (P2002-14950)

(32) 優先日 平成14年1月24日 (2002. 1. 24)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003159  
東レ株式会社  
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 熊澤 貞紀  
愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東  
レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 大目 裕千  
愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東  
レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 熊木 治郎  
愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東  
レ株式会社名古屋事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脂肪族ポリエステル樹脂組成物およびそれからなる成形品

(57) 【要約】

【課題】 耐衝撃性に優れる脂肪族ポリエステル樹脂組成物およびそれからなる成形品を提供すること。

【解決手段】 (A) 脂肪族ポリエステルと (B) 多層構造重合体を含有することを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂組成物およびそれからなる成形品。ここで、

(A) 脂肪族ポリエステルと (B) 多層構造重合体との重量比が、99/1～50/50であること、(B) 多層構造重合体の内部に少なくとも1層以上のゴム層を有すること、(B) 多層構造重合体の最外層が、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位を含有する重合体により構成されることが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 脂肪族ポリエステルと(B) 多層構造重合体とを含有することを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 脂肪族ポリエステルと(B) 多層構造重合体との重量比が、99/1～50/50であることを特徴とする請求項1に記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】 (B) 多層構造重合体の内部に少なくとも1層以上のゴム層を有することを特徴とする請求項1または2に記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項4】 (B) 多層構造重合体の最外層が、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位を含有する重合体により構成されることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項5】 (B) 多層構造重合体の最外層が、(メタ)アクリル酸メチル単位を含有する重合体により構成されることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項6】 (B) 多層構造重合体が、グリシジル基含有ビニル系単位または不飽和ジカルボン酸無水系単位から選ばれる少なくとも1種以上の単位を含有する重合体により構成されることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項7】 (A) 脂肪族ポリエステルが、ポリ乳酸であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項8】 さらに無機系結晶核剤および有機系結晶核剤から選択される1種以上の結晶核剤を含有することを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項9】 さらに請求項8記載の無機系結晶核剤以外の充填剤を含有することを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項10】 さらに可塑剤を含有することを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項11】 請求項1～10のいずれか1項に記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物を成形してなる成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐衝撃性に優れた脂肪族ポリエステル樹脂組成物、さらに耐熱性にも優れた脂肪族ポリエステル樹脂組成物およびそれからなる成形品に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 最近、地球環境保全の見地から、土中、水中に存在する微生物の作用により自然環境下で分解さ

マーが開発されている。これらのうち溶融成形が可能な生分解性ポリマーとして、例えば、ポリヒドロキシブチレート、ポリカプロラクトン、コハク酸やアジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸成分とエチレングリコールやブタンジオールなどのグリコール成分とからなるポリエチレンサクシネートやポリブチレンアジペート、ポリ乳酸などの脂肪族ポリエステルが知られている。

【0003】 脂肪族ポリエステルの中でも、ポリ乳酸は、比較的成本が安く、融点もおよそ170℃と高く、溶融成形可能な生分解性ポリマーとして期待されている。また、最近ではモノマーである乳酸が微生物を利用した発酵法により安価に製造されるようになり、より一層低コストでポリ乳酸を生産できるようになってきたため、生分解性ポリマーとしてだけでなく、汎用ポリマーとしての利用も検討されるようになってきた。しかし、その一方で、耐衝撃性や柔軟性が低いなどの物性的な欠点を有しており、その改良が望まれている。

【0004】 一般に、樹脂の耐衝撃性を改良するために、オレフィン共重合体などのゴム状ポリマーをブレンドすることは知られており、ポリ乳酸においても、変性オレフィン化合物を添加する方法（例えば、特許文献1および2参照）が知られているが、これらの方法では、耐衝撃性改良効果が不十分であり、さらなる改善が必要とされている。

【0005】 また、ポリ乳酸樹脂は、ガラス転移温度が60℃であり、それ以上の温度では剛性が急激に低下するため、成形品として使用する場合には、60℃以上の高温での熱変形が大きくなるという性質を有しており、ゴム状ポリマーをブレンドすることによりさらに熱変形が大きくなり耐熱性が低下するため実用的でないという問題もある。

## 【0006】

【特許文献1】 特開平9-316310号公報

【特許文献2】 特開2001-123055号公報

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述した従来技術における問題点の解決を課題として検討した結果、達成されたものであり、その目的とするところは、耐衝撃性に優れた脂肪族ポリエステル樹脂組成物、さらに耐熱性にも優れた脂肪族ポリエステル樹脂組成物およびそれからなる成形品を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、

(1) (A) 脂肪族ポリエステルと(B) 多層構造重合体とを含有することを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

(2) (A) 脂肪族ポリエステルと(B) 多層構造重合体との重量比が、99/1～50/50であることを特徴とする上記(1)に記載の脂肪族ポリエステル樹脂組

(3) (B) 多層構造重合体の内部に少なくとも 1 層以上のゴム層を有することを特徴とする上記 (1) ~

(2) のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

(4) (B) 多層構造重合体の最外層が、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位を含有する重合体により構成されることを特徴とする上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

(5) (B) 多層構造重合体の最外層が、(メタ) アクリル酸メチル単位を含有する重合体により構成されることを特徴とする上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

(6) (B) 多層構造重合体が、グリシジル基含有ビニル系単位または不飽和ジカルボン酸無水物系単位から選ばれる少なくとも 1 種以上の単位を含有する重合体により構成されることを特徴とする (1) ~ (5) のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

(7) (A) 脂肪族ポリエステルが、ポリ乳酸であることを特徴とする上記 (1) ~ (6) のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

(8) さらに無機系結晶核剤および有機系結晶核剤から選択される 1 種以上の結晶核剤を含有することを特徴とする上記 (1) ~ (7) のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

(9) さらに (8) 記載の無機系結晶核剤以外の充填剤を含有することを特徴とする上記 (1) ~ (8) のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

(10) さらに可塑剤を含有することを特徴とする上記 (1) ~ (9) のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

(11) 上記 (1) ~ (10) のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物を成形してなる成形品。を提供するものである。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明の (A) 脂肪族ポリエステルとしては、特に限定されるものではなく、脂肪族ヒドロキシカルボン酸を主たる構成成分とする重合体、脂肪族多価カルボン酸と脂肪族多価アルコールを主たる構成成分とする重合体などが挙げられる。具体的には、脂肪族ヒドロキシカルボン酸を主たる構成成分とする重合体としては、ポリグリコール酸、ポリ乳酸、ポリ 3-ヒドロキシ酪酸、ポリ 4-ヒドロキシ酪酸、ポリ 4-ヒドロキシ吉草酸、ポリ 3-ヒドロキシヘキサン酸またはポリカプロラクトンなどが挙げられ、脂肪族多価カルボン酸と脂肪族多価アルコールを主たる構成成分とする重合体としては、ポリエチレンアジペート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンアジペートまたはポリブチレンサクシネートなどが挙げられる。これらの脂肪族ポリエステルは、単独ないし 2 種以上を用いることができる。

ボン酸を主たる構成成分とする重合体が好ましく、特にポリ乳酸が好ましく使用される。

【0010】ポリ乳酸としては、L-乳酸および/または D-乳酸を主たる構成成分とする重合体であるが、本発明の目的を損なわない範囲で、乳酸以外の他の共重合成分を含んでもよい。

【0011】かかる他の共重合成分単位としては、例えば、多価カルボン酸、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸、ラクトンなどが挙げられ、具体的には、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、フマル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-テトラブチルホスホニウムスルホイソフタル酸などの多価カルボン酸類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘプタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ビスフェノール A、ビスフェノールにエチレンオキシドを付加反応させた芳香族多価アルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどの多価アルコール類、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸類、グリコリド、ε-カプロラクトングリコリド、ε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、δ-ブチロラクトン、β-または γ-ブチロラクトン、ピバロラクトン、δ-バレロラクトンなどのラクトン類などを使用することができる。これらの共重合成分は、単独ないし 2 種以上を用いることができる。

【0012】ポリ乳酸で高い耐熱性を得るためには、乳酸成分の光学純度が高い方が好ましく、総乳酸成分の内、L 体あるいは D 体が 80 モル%以上含まれることが好ましく、さらには 90 モル%以上含まれることが好ましく、95 モル%以上含まれることが特に好ましい。

【0013】(A) 脂肪族ポリエステルの製造方法としては、既知の重合方法を用いることができ、特にポリ乳酸については、乳酸からの直接重合法、ラクチドを介する開環重合法などを採用することができる。

【0014】(A) 脂肪族ポリエステルの分子量や分子量分布は、実質的に成形加工が可能であれば、特に限定されるものではなく、重量平均分子量としては、好ましくは 1 万以上、より好ましくは 4 万以上、特に好ましくは 8 万以上であるのがよい。ここでいう重量平均分子量とは、溶媒としてヘキサフルオロイソプロパノールを用

C)で測定したポリメタクリル酸メチル(PMMA)換算の重量平均分子量である。

【0015】(A)脂肪族ポリエステルは、特に限定されるものではなく、90℃以上であることが好ましく、さらに150℃以上であることが好ましい。

【0016】本発明において、(B)多層構造重合体とは、最内層(コア層)とそれを覆う1以上の層(シェル層)から構成され、また、隣接し合った層が異種の重合体から構成される、いわゆるコアシェル型と呼ばれる構造を有する重合体である。

【0017】本発明の(B)多層構造重合体を構成する層の数は、特に限定されるものではなく、2層以上であればよく、3層以上または4層以上であってもよい。

【0018】本発明の(B)多層構造重合体としては、内部に少なくとも1層以上のゴム層を有する多層構造重合体であることが好ましい。

【0019】本発明の(B)多層構造重合体において、ゴム層の種類は、特に限定されるものではなく、ゴム弾性を有する重合体成分から構成されるものであればよい。例えば、アクリル成分、シリコン成分、スチレン成分、ニトリル成分、共役ジエン成分、ウレタン成分またはエチレンプロピレン成分などを重合させたものから構成されるゴムが挙げられる。好ましいゴムとしては、例えば、アクリル酸エチル単位やアクリル酸ブチル単位などのアクリル成分、ジメチルシロキサン単位やフェニルメチルシロキサン単位などのシリコン成分、スチレン単位や $\alpha$ -メチルスチレン単位などのスチレン成分、アクリロニトリル単位やメタクリロニトリル単位などのニトリル成分またはブタンジエン単位やイソプレン単位などの共役ジエン成分を重合させたものから構成されるゴムである。また、これらの成分を2種以上組み合わせて共重合させたものから構成されるゴムも好ましく、例えば、(1)アクリル酸エチル単位やアクリル酸ブチル単位などのアクリル成分およびジメチルシロキサン単位やフェニルメチルシロキサン単位などのシリコン成分を共重合した成分から構成されるゴム、(2)アクリル酸エチル単位やアクリル酸ブチル単位などのアクリル成分およびスチレン単位や $\alpha$ -メチルスチレン単位などのスチレン成分を共重合した成分から構成されるゴム、

(3)アクリル酸エチル単位やアクリル酸ブチル単位などのアクリル成分およびブタンジエン単位やイソプレン単位などの共役ジエン成分を共重合した成分から構成されるゴム、(4)アクリル酸エチル単位やアクリル酸ブチル単位などのアクリル成分およびジメチルシロキサン単位やフェニルメチルシロキサン単位などのシリコン成分およびスチレン単位や $\alpha$ -メチルスチレン単位などのスチレン成分を共重合した成分から構成されるゴムなどが挙げられる。また、これらの成分の他に、ジビニルベンゼン単位、アリルアクリレート単位またはブチレン

合し架橋させたゴムも好ましい。

【0020】本発明の(B)多層構造重合体において、ゴム層以外の層の種類は、熱可塑性を有する重合体成分から構成されるものであれば特に限定されるものではないが、ゴム層よりもガラス転移温度が高い重合体成分が好ましい。熱可塑性を有する重合体としては、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位、グリシジル基含有ビニル系単位、不飽和ジカルボン酸無水物系単位、脂肪族ビニル系単位、芳香族ビニル系単位、シアン化ビニル系単位、マレイミド系単位、不飽和ジカルボン酸系単位またはその他のビニル系単位などから選ばれる少なくとも1種以上の単位を含有する重合体が挙げられ、中でも、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位、不飽和グリシジル基含有単位または不飽和ジカルボン酸無水物系単位から選ばれる少なくとも1種以上の単位を含有する重合体が好ましく、さらに不飽和グリシジル基含有単位または不飽和ジカルボン酸無水物系単位から選ばれる少なくとも1種以上の単位を含有する重合体がより好ましい。

【0021】不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位としては、特に限定されるものではないが、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく使用される。具体的には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸*n*-プロピル、(メタ)アクリル酸*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸*t*-ブチル、(メタ)アクリル酸*n*-ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸クロロメチル、(メタ)アクリル酸2-クロロエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2, 3, 4, 5, 6-ペンタヒドロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸2, 3, 4, 5-テトラヒドロキシペンチル、アクリル酸アミノエチル、アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチルまたはメタクリル酸シクロヘキシルアミノエチルなどが挙げられ、耐衝撃性を向上する効果が大きいという観点から、(メタ)アクリル酸メチルが好ましく使用される。これらの単位は単独ないし2種以上を用いることができる。

【0022】グリシジル基含有ビニル系単位としては、特に限定されるものではなく、(メタ)アクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、イタコン酸ジグリシジル、アリルグリシジリエーテル、スチレン-4-グリシジリエーテルまたは4-グリシジルスチレンなどが挙げられ、耐衝撃性を向上する効果が大きいという観点か

る。これらの単位は単独ないし2種以上を用いることができる。

【0023】不飽和ジカルボン酸無水物系単位としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルタコン酸、無水シトラコン酸または無水アコニット酸などが挙げられ、耐衝撃性を向上する効果が大きいという観点から、無水マレイン酸が好ましく使用される。これらの単位は単独ないし2種以上を用いることができる。

【0024】また、脂肪族ビニル系単位としては、エチレン、プロピレンまたはブタジエンなど、芳香族ビニル系単位としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレンまたはハロゲン化スチレンなど、シアン化ビニル系単位としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルまたはエタクリロニトリルなど、マレイミド系単位としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(p-プロモフェニル)マレイミドまたはN-(クロロフェニル)マレイミドなど、不飽和ジカルボン酸系単位としては、マレイン酸、マレイン酸モノエチルエステル、イタコン酸、フタル酸など、その他のビニル系単位としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ブトキシメチルアクリルアミド、N-プロピルメタクリルアミド、N-ビニルジエチルアミン、N-アセチルビニルアミン、アリルアミン、メタアリルアミン、N-メチルアリルアミン、p-アミノスチレン、2-イソプロペニル-オキサゾリン、2-ビニル-オキサゾリン、2-アクロイル-オキサゾリンまたは2-スチリル-オキサゾリンなどを挙げることができ、これらの単位は単独ないし2種以上を用いることができる。

【0025】本発明の(B)多層構造重合体において、最外層の種類は、特に限定されるものではなく、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位、グリシジル基含有ビニル系単位、脂肪族ビニル系単位、芳香族ビニル系単位、シアン化ビニル系単位、マレイミド系単位、不飽和ジカルボン酸系単位、不飽和ジカルボン酸無水物系単位および/またはその他のビニル系単位などを含有する重合体が挙げられ、中でも、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位、不飽和グリシジル基含有単位および/または不飽和ジカルボン酸無水物系単位を含有する重合体が好ましく、さらに不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位を含有する重合体がより好ましい。不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位としては、特に限定されるものではないが、(メタ)アクリル酸アルキルエステル

好ましく使用される。

【0026】本発明の(B)多層構造重合体の好ましい例としては、コア層がジメチルシロキサン/アクリル酸ブチル重合体で最外層がメタクリル酸メチル重合体、コア層がブタンジエン/スチレン重合体で最外層がメタクリル酸メチル重合体、コア層がアクリル酸ブチル重合体で最外層がメタクリル酸メチル重合体などが挙げられる。さらに、ゴム層または最外層のいずれか一つもしくは両方の層がメタクリル酸グリシジル単位を含有する重合体であることはより好ましい。

【0027】本発明の(B)多層構造重合体の粒子径は、特に限定されるものではないが、 $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $1000\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに、 $0.02\mu\text{m}$ 以上、 $100\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、特に $0.05\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以下であることが最も好ましい。

【0028】本発明の(B)多層構造重合体において、コアとシェルの重量比は、特に限定されるものではないが、多層構造重合体全体に対して、コア層が50重量部以上、90重量部以下であることが好ましく、さらに、60重量部以上、80重量部以下であることがより好ましい。

【0029】本発明の(B)多層構造重合体としては、上述した条件を満たすものとして、市販品を用いてもよく、また、公知の方法により作製することもできる。

【0030】市販品としては、例えば、三菱レイヨン製"メタブレン"、鐘淵化学工業製"カネエース"、呉羽化学工業製"パラロイド"、ロームアンドハース製"アクリロイド"、武田薬品工業製"スタフィロイド"またはクラレ製"パラペットSA"などが挙げられ、これらは、単独ないし2種以上を用いることができる。

【0031】本発明において、(A)脂肪族ポリエステルと(B)多層構造重合体の重量比は、特に限定されるものではないが、 $99/1\sim 50/50$ であることが好ましく、さらに、 $99/1\sim 60/40$ であることがより好ましく、特に $99/1\sim 70/30$ であることが最も好ましい。

【0032】本発明においては、(A)脂肪族ポリエステル中に(B)多層構造重合体が細かく分散し、分散状態が良好なもののほど耐衝撃性を向上させる効果が大きい。

【0033】本発明においては、耐熱性が向上するという観点から、さらに結晶核剤を含有することが好ましい。

【0034】本発明で使用する結晶核剤としては、一般にポリマーの結晶核剤として用いられるものを特に制限なく用いることができ、無機系結晶核剤および有機系結晶核剤のいずれをも使用することができる。

【0035】無機系結晶核剤の具体例としては、タル



イカ、クレー、ゼオライト、シリカ、グラファイト、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化チタン、硫化カルシウム、窒化ホウ素、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化アルミニウム、酸化ネオジウムおよびフェニルホスホネートの金属塩などが挙げられ、耐熱性を向上させる効果が大きいという観点から、タルク、カオリナイト、モンモリロナイトおよび合成マイカが好ましい。これらは単独ないし2種以上を用いることができる。これらの無機系結晶核剤は、組成物中での分散性を高めるために、有機物で修飾されていることが好ましい。

【0036】無機系結晶核剤の含有量は、(A) 脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対して、0.01~100重量部が好ましく、0.05~50重量部がより好ましく、0.1~30重量部がさらに好ましい。

【0037】また、有機系結晶核剤の具体例としては、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、安息香酸カルシウム、安息香酸マグネシウム、安息香酸バリウム、テレフタル酸リチウム、テレフタル酸ナトリウム、テレフタル酸カリウム、シュウ酸カルシウム、ラウリン酸ナトリウム、ラウリン酸カリウム、ミリスチン酸ナトリウム、ミリスチン酸カリウム、ミリスチン酸カルシウム、オクタコサン酸ナトリウム、オクタコサン酸カルシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸バリウム、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸カルシウム、トルイル酸ナトリウム、サリチル酸ナトリウム、サリチル酸カリウム、サリチル酸亜鉛、アルミニウムジベンゾエート、カリウムジベンゾエート、リチウムジベンゾエート、ナトリウムβ-ナフタレート、ナトリウムシクロヘキサンカルボキシレートなどの有機カルボン酸金属塩、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、スルホイソフタル酸ナトリウムなどの有機スルホン酸塩、ステアリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、パルチミン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、トリメシン酸トリス(1-ブチルアミド)などのカルボン酸アミド、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソプロピレン、ポリブテン、ポリ-4-メチルペンテン、ポリ-3-メチルブテン-1、ポリビニルシクロアルカン、ポリビニルトリアルキルシラン、高融点ポリ乳酸などのポリマー、エチレン-アクリル酸またはメタクリル酸コポリマーのナトリウム塩、スチレン-無水マレイン酸コポリマーのナトリウム塩などのカルボキシル基を有する重合体のナトリウム塩またはカリウム塩(いわゆるアイオノマー)、ベンジリデンソルビトールおよびその誘導体、ナトリウム-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-1-ブチルフェニル)フォスフェートなどのリン化合物金属塩およ

る) ナトリウムなどが挙げられ、耐熱性を向上させる効果が大きいという観点からは、有機カルボン酸金属塩およびカルボン酸アミドが好ましい。これらは単独ないし2種以上用いることができる。

【0038】有機系結晶核剤の含有量は、(A) 脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対して、0.01~30重量部が好ましく、0.05~10重量部がより好ましく、0.1~5重量部がさらに好ましい。

【0039】本発明においては、耐熱性が向上するという観点から、さらに無機系結晶核剤以外の充填剤を含有することが好ましい。

【0040】本発明で使用する無機系結晶核剤以外の充填剤としては、通常熱可塑性樹脂の強化に用いられる繊維状、板状、粒状、粉末状のものを用いることができる。具体的には、ガラス繊維、アスベスト繊維、炭素繊維、グラファイト繊維、金属繊維、チタン酸カリウムウイスキー、ホウ酸アルミニウムウイスキー、マグネシウム系ウイスキー、珪素系ウイスキー、ワラストナイト、セピオライト、アスベスト、スラグ繊維、ゾノライト、エラストダイト、石膏繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化ホウ素繊維、窒化珪素繊維及びホウ素繊維などの無機繊維状充填剤、ポリエステル繊維、ナイロン繊維、アクリル繊維、再生セルロース繊維、アセテート繊維、ケナフ、ラミー、木綿、ジュート、麻、サイザル、亜麻、リネン、絹、マニラ麻、さとうきび、木材パルプ、紙屑、古紙及びウールなどの有機繊維状充填剤、ガラスフレーク、グラファイト、金属箔、セラミックビーズ、セリサイト、ベントナイト、ドロマイト、微粉珪酸、長石粉、チタン酸カリウム、シラスバルーン、珪酸アルミニウム、酸化珪素、石膏、ノバキュライト、ドーソナイトおよび白土などなどの板状や粒状の充填剤が挙げられる。これらの充填剤の中では、無機繊維状充填剤が好ましく、特にガラス繊維、ワラストナイトが好ましい。また、有機繊維状充填剤の使用も好ましく、脂肪族ポリエステル樹脂の生分解性を生かすという観点から、天然繊維や再生繊維がさらに好ましい。また、配合に供する繊維状充填剤のアスペクト比(平均繊維長/平均繊維径)は5以上であることが好ましく、10以上であることがさらに好ましく、20以上であることがさらに好ましい。

【0041】上記の充填剤は、エチレン/酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂や、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で被覆または集束処理されていてもよく、アミノシランやエポキシシランなどのカップリング剤などで処理されていてもよい。

【0042】充填剤の含有量は、(A) 脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対して、0.1~200重量部が好ましく、0.5~100重量部がさらに好ましい。

【0043】本発明においては、耐熱性が向上するとい

【0044】本発明で使用する可塑剤としては、一般にポリマーの可塑剤として用いられるものを特に制限なく用いることができ、例えばポリエステル系可塑剤、グリセリン系可塑剤、多価カルボン酸エステル系可塑剤、ポリアルキレングリコール系可塑剤及びエポキシ系可塑剤などを挙げることができる。

【0045】ポリエステル系可塑剤の具体例としては、アジピン酸、セバチン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸などの酸成分と、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどのジオール成分からなるポリエステルやポリカプロラクトンなどのヒドロキシカルボン酸からなるポリエステルなどを挙げることができる。これらのポリエステルは単官能カルボン酸もしくは単官能アルコールで末端封鎖されていてもよく、またエポキシ化合物などで末端封鎖されていてもよい。

【0046】グリセリン系可塑剤の具体例としては、グリセリンモノアセトモノラウレート、グリセリンジアセトモノラウレート、グリセリンモノアセトモノステアレート、グリセリンジアセトモノオレートおよびグリセリンモノアセトモノモンタネートなどを挙げることができる。

【0047】多価カルボン酸系可塑剤の具体例としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジベンジル、フタル酸ブチルベンジルなどのフタル酸エステル、トリメリット酸トリブチル、トリメリット酸トリオクチル、トリメリット酸トリヘキシルなどのトリメリット酸エステル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸n-オクチル-n-デシルアジピン酸エステルなどのセバシン酸エステル、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリブチルなどのクエン酸エステル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシルなどのアゼライン酸エステル、セバシン酸ジブチル、およびセバシン酸ジ-2-エチルヘキシルなどのセバシン酸エステルなどを挙げることができる。

【0048】ポリアルキレングリコール系可塑剤の具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ（エチレンオキシド・プロピレンオキシド）ブロック及び／またはランダム共重合体、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノール類のエチレンオキシド付加重合体、ビスフェノール類のプロピレンオキシド付加重合体、ビスフェノール類のテトラヒドロフラン付加重合体などのポリアルキレングリコールあるいはその末端エポキシ変性化合物、末端エステル変性化合物および末端エーテル変性化合物などの末端封鎖化合物などを挙げることができる。

ステアリン酸アルキルと大豆油とからなるエポキシトリグリセリドなどを指すが、その他にも、主にビスフェノールAとエピクロロヒドリンを原料とするような、いわゆるエポキシ樹脂も使用することができる。

【0050】その他の可塑剤の具体例としては、ネオペンチルグリコールジベンゾエート、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレートなどの脂肪族ポリオールの安息香酸エステル、ステアリン酸アミドなどの脂肪酸アミド、オレイン酸ブチルなどの脂肪族カルボン酸エステル、アセチルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸ブチルなどのオキシ酸エステル、ペンタエリスリトール、各種ソルビトール、ポリアクリル酸エステル、シリコンオイルおよびパラフィン類などを挙げることができる。

【0051】本発明で使用する可塑剤としては、上記に例示したものの中でも、特にポリエステル系可塑剤及びポリアルキレングリコール系可塑剤から選択した少なくとも1種が好ましい。本発明に使用する可塑剤は、単独ないし2種以上用いることができる。

【0052】また、可塑剤の含有量は、(A)脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対して、0.01~30重量部の範囲が好ましく、0.1~20重量部の範囲がより好ましく、0.5~10重量部の範囲がさらに好ましい。

【0053】本発明においては、結晶核剤と可塑剤を各々単独で用いてもよいが、両者を併用して用いることが好ましい。

【0054】本発明において、本発明の目的を損なわない範囲で安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤など）、滑剤、離形剤、難燃剤、染料または顔料を含む着色剤、帯電防止剤などを添加することができる。

【0055】本発明において、本発明の目的を損なわない範囲で、他の熱可塑性樹脂（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタール、ポリイミド、ポリエーテルイミドなど）または熱硬化性樹脂（例えばフェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂など）または軟質熱可塑性樹脂（例えばエチレン/グリシジルメタクリレート共重合体、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー、エチレン/プロピレンターポリマー、エチレン/ブテン-1共重合体など）などの少なくとも1種以上をさらに含有することができる。中でも、(B)多層構造重合体を含むことによる強度低下を抑制するという観点で、ポリアミドおよびポリエステルが好ましく、さらに芳香族ポリエステルが好ましく、特にポリブチレンテレフタレートが好ましい。

製造方法は、特に限定されるものではなく、例えば、

(A) 脂肪族ポリエステル、(B) 多層構造重合体、結晶核剤、充填剤、可塑剤および必要に応じてその他の添加剤を予めブレンドした後、融点以上において、一軸または二軸押出機で、均一に熔融混練する方法や溶液中で混合した後に溶媒を除く方法などが好ましく用いられる。

【0057】本発明において、得られた組成物は、通常公知の射出成形、押出成形などの任意の方法で成形することができ、あらゆる形状の成形品として広く用いることができる。成形品とは、フィルム、シート、繊維・布、不織布、射出成形品、押出し成形品、真空圧空成形品、ブロー成形品、または他の材料との複合体などであり、自動車用資材、電機・電子機器用資材、農業用資材、園芸用資材、漁業用資材、土木・建築用資材、文具、医療用品またはその他の用途として有用である。

【0058】

【実施例】以下実施例により本発明を説明する。

【0059】各特性の測定方法は以下の通りである。

(1) 引張特性

引張強度および引張伸度は、ASTM D638に準じて、3mm厚試験片の引張強度および引張伸度を測定した。

(2) 衝撃特性

衝撃強度はASTM D256に準じて、3mm厚ノッチ付き試験片のアイゾット衝撃強度を測定した。

(3) 耐熱性

ASTM D648に準じて、12.7mm×6.4mm×127mmの試験片の熱変形温度(荷重0.45MPa)を測定した。

【0060】実施例および比較例は、下記材料を表に示す配合で用いた。

(A) 脂肪族ポリエステル

A-1: 重量平均分子量20万、D-乳酸単位1%、融点175℃のポリ-L-乳酸

(B) 多層構造重合体

B-1: 三菱レイヨン製"メタブレンS2001"

(コア; シリコン/アクリル重合体、シェル; メタクリル酸メチル重合体)

B-2: 三菱レイヨン製"メタブレンKS0205"

(コア; シリコン/アクリル重合体、シェル; メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル重合体)

B-3: 鐘淵化学工業製"カネエースM511"

(コア; ブタンジエン/スチレン重合体、シェル; メタクリル酸メチル重合体)

B-4: 呉羽化学工業製"バラロイドEXL2311"

(コア; アクリル重合体、シェル; メタクリル酸メチル重合体)

B-5: 呉羽化学工業製"バラロイドEXL2315"

(コア; アクリル重合体、シェル; メタクリル酸メチル重合体)

(C) 変性オレフィン化合物

C-1: 日本油脂製"モディパーA4200"

(エチレン/メタクリル酸グリシジル-グラフト-メタクリル酸メチル共重合体)

C-2: 住友化学工業製"ボンドファースト7M"

(エチレン/メタクリル酸グリシジル/アクリル酸メチル共重合体)

C-3: 三井・デュポンポリケミカル"エバフレックスEEA709"

(エチレン/アクリル酸エチル共重合体)

C-4: 三井・デュポンポリケミカル"MH5020"

(エチレン/ブテン-1/無水マレイン酸共重合体)

結晶核剤

D-1: 富士タルク工業製"LMS300"

(タルク; 無機系結晶核剤)

D-2: エンゲルハード製"トランスリンク555"

(カオリナイト; 無機系結晶核剤)

D-3: 日本化成製"スリパックスL"

(エチレンビスラウリン酸アミド; 有機系結晶核剤)

充填剤

E-1: 日東紡績製"CS3J948"

(ガラス繊維)

E-2: Partek製"ウィックロール"

(ワラストナイト)

可塑剤

F-1: 旭電化製"ブルロニックF68"

(ポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコール共重合体)

実施例1~6および比較例1~6

表1に示す配合量で(A)脂肪族ポリエステル酸および(B)多層構造重合体または(C)変性ポリオレフィン化合物をドライブレンドした後、250℃に設定した30mmφ二軸スクリー押出機を使用して熔融混合ペレタイズを行った。

【0061】得られたペレットを250℃に設定したスクリーインライン型射出成形機を使用して試験片を金型温度40℃で成形した。

【0062】各サンプルの引張特性および衝撃特性の測定結果を表1に示す。

【0063】

【表1】

表1

	組成						特性		
	A:ポリ乳酸		B:多層構造重合体		C:変性オレフィン化合物		引張強度	引張伸び	衝撃強度
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	MPa	%	J/m
実施例1	A-1	80	B-1	20			43	138	280
実施例2	A-1	80	B-2	20			48	22	301
実施例3	A-1	80	B-3	20			40	140	323
実施例4	A-1	90	B-3	10			54	56	102
実施例5	A-1	80	B-4	20			48	107	292
実施例6	A-1	80	B-5	20			48	9	217
比較例1	A-1	100					65	5	28
比較例2	A-1	80			C-1	20	55	23	41
比較例3	A-1	90			C-1	10	63	17	34
比較例4	A-1	80			C-2	20	48	23	76
比較例5	A-1	80			C-3	20	41	5	60
比較例6	A-1	80			C-4	20	36	8	48

【0064】実施例1～6に示すように、本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物は、ポリ乳酸単体（比較例1）よりも衝撃強度が大幅に向上し、耐衝撃性が向上した。

【0065】一方、比較例2～6に示すように、変性オレフィン化合物を用いた場合には、ポリ乳酸単体（比較例1）よりも衝撃強度は向上するものの、その効果は十分でない。

実施例7～11および比較例7～9

表2に示す配合量で（A）脂肪族ポリエステル、（B）多層構造重合体、（C）変性ポリオレフィン化合物、結晶核剤、充填剤、可塑剤をドライブレンドした後、250℃に設定した30mmφ二軸スクリー押出機を使用して熔融混合ペレタイズを行った。

【0066】得られたペレットを250℃に設定したスクリーインライン型射出成形機を使用して試験片を金型温度80℃で成形した。

【0067】各サンプルの衝撃特性および耐熱性の測定結果を表2に示す。

【0068】

【表2】

	組成						特性		
	A:ポリ乳酸		B:多層構造重合体		C:変性オレフィン化合物		引張強度	引張伸び	耐熱性
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	J/m	%	℃
実施例7	A-1	100	B-1	23			92	105	
実施例8	A-1	100	B-1	23			81	103	
実施例9	A-1	100	B-1	23			90	120	
実施例10	A-1	100	B-1	23			72	88	
実施例11	A-1	100	B-1	23			71	89	
比較例7	A-1	100					28	53	
比較例8	A-1	100					39	105	
比較例9	A-1	100					42	65	

【0069】実施例7～11に示すように、本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物は、ポリ乳酸単体（比較例

【0070】一方、比較例8に示すように、(B)多層構造重合体を用いることなく、結晶核剤、可塑剤のみを用いた場合には、ポリ乳酸単体(比較例7)よりも衝撃強度および耐熱性は向上するものの、その効果は十分でない。また、比較例9に示すように、(C)変性オレフィン化合物を用いた場合には、ポリ乳酸単体(比較例7)よりも衝撃強度および耐熱性は向上するものの、そ

の効果は十分でない。

#### 【0071】

【発明の効果】本発明によれば、(A)脂肪族ポリエステルと(B)多層構造重合体を含有することによって、耐衝撃性に優れ、さらには耐熱性にも優れる脂肪族ポリエステル樹脂組成物およびそれからなる成形品を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコート(参考)

C O 8 L 51:04)

C O 8 L 51:04

F ターム(参考) 4J002 AE003 BN122 BN142 BN162

BN172 BN212 CD013 CD163

CF031 CF033 CF043 CF181

CF191 CH003 CH053 CP033

DA017 DA027 DE097 DE147

DE187 DG057 DJ006 DJ007

DJ017 DJ027 DJ036 DJ046

DJ056 DK007 DL007 EC058

EG016 EG046 EG076 EH038

EH098 EH108 EH148 EP016

EP026 EP036 EV256 FA017

FA037 FD017 FD023 FD028

FD206 GA00 GB00 GK01

GL00 GN00 GQ00

4J200 AA04 AA06 AA16 AA18 AA19

BA05 BA10 BA12 BA14 CA01

CA06 DA01 DA07 DA12 DA16

DA22 EA05 EA07 EA21